

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283764

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

C10M163/00  
// (C10M163/00  
C10M159:22  
C10M133:16 )  
C10N 10:04  
C10N 20:00  
C10N 30:02  
C10N 30:04  
C10N 30:06  
C10N 40:25

(21)Application number : 07-115316

(71)Applicant : COSMO SOGO KENKYUSHO:KK  
COSMO OIL CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.1995

(72)Inventor : SAKAMOTO KOICHI  
NISHIO TAKASHI  
SUZUKI KEN

## (54) ENGINE OIL COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an engine oil compsn. which has good low-temp. fluidity and, at the same time, high cleanability and wear and abrasion resistances.

CONSTITUTION: This compsn. comprises a base oil comprising a mineral lubricating oil, a synthetic lubricating oil, or mixture of both the oils and, incorporated therinto, (A) 10 to 30wt.% calcium phenate having a base number of not less than 150mgKOH/g and (B) 2 to 15wt.% calcium salicylate having a base number of not less than 200mgKOH/g.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3450934

[Date of registration] 11.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283764

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

|                            |      |        |                |        |
|----------------------------|------|--------|----------------|--------|
| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
| C 1 0 M 163/00             |      |        | C 1 0 M 163/00 |        |
| // (C 1 0 M 163/00         |      |        |                |        |
| 159: 22                    |      |        |                |        |
| 133: 16)                   |      |        |                |        |
| C 1 0 N 10: 04             |      |        |                |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

|           |                 |          |  |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平7-115316     | (71) 出願人 | 000130189<br>株式会社コスモ総合研究所<br>東京都港区芝浦1丁目1番1号        |
| (22) 出願日  | 平成7年(1995)4月18日 | (71) 出願人 | 000105567<br>コスモ石油株式会社<br>東京都港区芝浦1丁目1番1号           |
|           |                 | (72) 発明者 | 坂本 浩一<br>埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ<br>スモ総合研究所研究開発センター内 |
|           |                 | (72) 発明者 | 西尾 高<br>埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ<br>スモ総合研究所研究開発センター内  |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 折口 信五  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エンジン油組成物

(57) 【要約】

【構成】 鉱油系潤滑油もしくは合成系潤滑油あるいは両者の混合物からなる基油に、(A) 塩基価が150mg KOH/g以上のカルシウムフェネートを10~30重量%、及び(B) 塩基価が200mg KOH/g以上のカルシウムサリシレートとを2~15重量%の割合で含有しているエンジン油組成物。

【効果】 良好な低温流動性を有すると共に、かつ高い清浄性及び耐摩耗性を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉱油系潤滑油もしくは合成系潤滑油あるいは両者の混合物からなる基油に、(A) 塩基価が150mg KOH/g 以上のカルシウムフェネートを10～30重量%、及び(B) 塩基価が200mg KOH/g 以上のカルシウムサリシレートとを2～15重量%の割合で含有していることを特徴とするエンジン油組成物。

【請求項2】 さらに、アルケニルこはく酸イミド又はその誘導体を0.5～10重量%の割合で含有している請求項1記載のエンジン油組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エンジン油組成物に関し、更に詳しくは、高い清浄性及び耐摩耗性を有すると共に、良好な低温流動性を有するエンジン油組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 寒冷地などにおいて低温で始動するエンジンで使用されるエンジン油は、エンジン始動時のエンジン作動をスムーズにするために流動点の低いエンジン油が使用されている。従来、流動点の低いエンジン油としては、流動点の低い基油を配合したエンジン油又は流動点降下剤を添加したエンジン油が知られており、この流動点降下剤を添加したエンジン油としては、例えば低分子量及び高分子量のポリアルキルメタクリレートを組み合わせて添加したもの（特開平4-277597号公報）などが知られている。しかしながら、流動点の低い基油の量は限られており、流動点の低くない基油も使用できる低温流動性の優れたエンジン油が望まれている。また、流動点降下剤だけを添加したエンジン油は、清浄性及び耐摩耗性が十分でなく、清浄性を付与するために、さらに清浄剤を加えるとコストが上がり、経済的に不利となる問題がある。一方、清浄性を向上させるために、塩基価80以下のカルシウムスルホネート、塩基価150以上のカルシウムスルホネート、塩基価100以上のカルシウムフェネート及びアルケニルこはく酸イミドを組み合わせて添加したディーゼルエンジン油（特開昭63-15895号公報、特開平3-26793号公報）が知られている。しかしながら、このエンジン油は、低温流動性が十分とは言えないという問題点がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の状況に鑑み、流動点の低い基油又は流動点降下剤を使用しなくても、良好な低温流動性を有すると共に、かつ高い清浄性及び耐摩耗性を有するエンジン油組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、基油に、特定

のカルシウムフェネート及び特定のカルシウムサリシレートを特定量配合させることにより、高い清浄性及び耐摩耗性を有すると共に、良好な低温流動性を発揮できることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

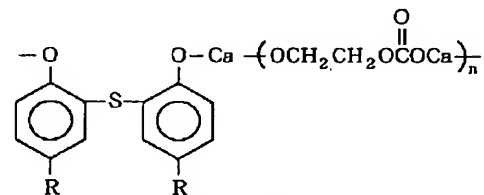
【0005】 すなわち、本発明は、鉱油系潤滑油もしくは合成系潤滑油あるいは両者の混合物からなる基油に、(A) 塩基価が150mg KOH/g 以上のカルシウムフェネートを10～30重量%、及び(B) 塩基価が200mg KOH/g 以上のカルシウムサリシレートを2～15重量%の割合で含有していることを特徴とするエンジン油組成物を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】 本発明における必須成分の一つである

(A) 成分のカルシウムフェネートは、塩基価が150mg KOH/g 以上であり、好ましくは200mg KOH/g 以上であり、特に好ましくは200～300mg KOH/g である。カルシウムフェネートの塩基価が150mg KOH/g 未満では、添加量を増加させたとしても、カルシウムサリシレートとの相乗作用による良好な低温流動性が得られない。このカルシウムフェネートとしては、種々のカルシウムフェネートを使用することができるが、過塩基性硫化カルシウムフェネートが好ましい。過塩基性硫化カルシウムフェネートの好適な一例は、化1に示す構造を有するものと推定され（“PETROTECH”第13巻第8号（1990）参照）、その製造方法は特公平3-10611号公報に詳述されている。

## 【0007】

## 【化1】



【0008】 式中、Rは炭素数4～36の炭化水素基である。過塩基性（硫化）カルシウムフェネートは、フェノール類、二価アルコール、及びカルシウム酸化物あるいは水酸化物（以下、カルシウム薬剤という）を（又は、これらに硫黄を加えたものを）反応させて、フェノール類の金属付加を（又は、金属付加と硫化とを同時に）行わせる際に、あるいは必要に応じてさらに二酸化炭素処理を行う際に、カルシウム薬剤1モル当たり0.01～10モルの水を反応系中に添加することにより得られる。過塩基性カルシウムフェネートの好ましい態様としては、上記過塩基性カルシウムフェネートの製造方法において過塩基性カルシウムフェネートの二酸化炭素処理物を製造するに際して、上記のフェノール類の金属付加を（又は金属付加と硫化とを同時に）行い、その後

反応生成物を二酸化炭素で処理することにより得られる過塩基性カルシウムフェネートが挙げられる。また、過塩基性カルシウムフェネートの好ましい他の態様としては、上記過塩基性カルシウムフェネートの製造方法において過塩基性カルシウムフェネートの二酸化炭素処理物を製造するに際して、上記のフェノール類の金属付加を（又は金属付加と硫化とを同時に）行う反応を、過剰のフェノール類又は希釈剤の存在下で行い、反応生成物を蒸留して、添加水及び生成水の少なくとも一部、又は添加水と生成水と未反応二価アルコールの少なくとも一部を留去し、蒸留残留物を二酸化炭素で処理し、生成混合物を蒸留して、未反応フェノール類と残存二価アルコールを、又は未反応フェノール類と残存二価アルコールと少なくとも一部の希釈剤を留去して、蒸留残留物として得られた過塩基性硫化カルシウムフェネートが挙げられる。

【0009】過塩基性カルシウムフェネートの製造に際して使用される原料は、次の通りである。フェノール類としては、例えば炭素数4～36、好ましくは8～32の炭化水素基、例えばアルキル基、アルケニル基、アラキル基などを有するフェノール類が挙げられる。これらの炭化水素基の具体例としては、例えばブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ウンデシル、トリドデシル、セチル、エチルヘキシル、トリアコンチルなどの炭化水素基、あるいは流動パラフィン、ワックス、ポリオレフィン重合体（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなど）の石油炭化水素から誘導される基などが挙げられる。フェノール類の好ましいものは、約130℃で液状となり得るものであり、さらに好ましくは約120℃で液状となり得るものである。これらのフェノール類は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0010】カルシウム薬剤としては、カルシウムの酸化物、あるいは水酸化物が用いられる。これらのカルシウム薬剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。フェノール類に対するカルシウム薬剤の使用量は、広い範囲を採ることができるが、通常フェノール類1当量当たり、約0.001～2.0当量、より好ましくは0.01～6当量とすることが適している。フェノール類とカルシウム薬剤の使用量は、一方が多過ぎると他方が未反応分として残るため、無駄になる。

【0011】二価アルコールとしては、比較的低沸点かつ低粘度で、反応性に富むものが好適に挙げられ、特にエチレングリコール、プロピレングリコールが好ましい。これらの二価アルコールは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。二価アルコールの使用量は、カルシウム薬剤1モル当たり、約0.15～3モルが好ましく、特に約0.3～1.5モルが好ましい。二価アルコールは、フェノール類とカル

シウム薬剤との反応による油溶性物質への転化を助けると共に、一部は製品カルシウムフェネート若しくはその二酸化炭素処理物中に取り込まれて、多量二価カルシウムフェネート若しくはその二酸化炭素処理物を構成するものである。二価アルコールの使用量が少な過ぎると、原料、特にカルシウム薬剤の製品転化率（すなわち、製品中に取り込まれた原料の反応率）が低下するが、後述する水の添加により二価アルコールの使用量を少なくすることができる。二価アルコールの使用量が多いと、フェノール類への金属付加反応は、円滑に進行するが、反応生成物から過剰の二価アルコールを蒸留留去する時間及びユーティリティ（熱量）が過大にかかってしまう。

【0012】硫黄は、極少量から多量まで広範囲の量で用いることができる。通常の硫黄の使用量は、カルシウム薬剤1モル当たり約4モル以下が好ましく、特に約0.001～3モルが好ましい。硫黄の使用量は、多過ぎると塩基性のカルシウムフェネート、又は二酸化炭素処理物が得にくくなり、また製品の色相が濃くなる。フェノール類へのカルシウム薬剤の金属付加反応工程において、反応系中へ添加する水は、蒸留水はもちろん缶水（ボイラー水）や工業用水、金属付加反応で生成する水などが使用でき、その品質に特に制限はない。また、冷水、温水、水蒸気などどのような状態の水でも使用できる。水の反応系への添加は、水を単独で添加してもよいし、水の一部あるいは全部をフェノール類や二価アルコールなどの他の原料と混合して添加してもよい。反応系への水の添加時期は、特に制限なく、水を除く全原料が混合される前でも後でもよいが、全原料混合後約1時間以内に添加するのが好ましい。反応系中への水の添加量は、使用するカルシウム薬剤1モル当たり、通常約0.01～1.0モルであり、望ましくは0.1～2モルである。

【0013】フェノール類の金属付加反応の反応圧力は、特に制限されないが、通常2～11kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは2～6kg/cm<sup>2</sup>である。また、フェノール類の金属付加反応の反応温度は、特に制限されないが、通常約60～200℃であり、好ましくは約90～190℃である。一方、二酸化炭素処理は、通常反応温度約50～230℃、好ましくは約50～200℃で、反応器に二酸化炭素を充填し、加圧下脱気することなく二酸化炭素と反応させることにより行うことができる。この二酸化炭素処理の反応圧力は、特に制限されないが、通常2～11kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは2～6kg/cm<sup>2</sup>である。これらのカルシウムフェネートは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明のエンジン油組成物における上記カルシウムフェネートの配合割合は、10～30重量%であり、好ましくは15～25重量%である。カルシウムフェネートの配合割合が少な過ぎると効果が十

分でなく、逆に多過ぎても添加量の割りに効果の向上が得られず、コストアップとなり経済的に不利となる。

【0014】本発明における必須成分の一つである

(B)成分のカルシウムサリシレートは、塩基価が200mg KOH/g以上であり、好ましくは250mg KOH/g以上であり、さらに好ましくは250~380mg KOH/gであり、特に好ましくは280~350mg KOH/gである。カルシウムサリシレートの塩基価が200mg KOH/g未満では、添加量を増加させたとしても、カルシウムフェネートとの相乗作用による良好な低温流動性が得られない。このカルシウムサリシレートは、炭素数10~18の $\alpha$ -オレフィンでフェノールをアルキル化し、次いでコルベ-シュミット反応でカルボキシル基を導入した後、複分解などによりカルシウム塩としたものが使用される（イギリス特許第734, 598号公報、イギリス特許第734, 622号公報など参照）。これらのカルシウムサリシレートは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明のエンジン油組成物における上記カルシウムサリシレートの配合割合は、2~15重量%、好ましくは3~10重量%である。カルシウムサリシレートの配合割合が少な過ぎると効果が十分でなく、逆に多過ぎても添加量の割りに効果の向上が得られず、コストアップとなり経済的に不利となる。本発明のエンジン油組成物における(A)成分の上記カルシウムフェネートと(B)成分の上記カルシウムサリシレートの配合割合は、それぞれの塩基価が高ければ少なくともすみ、(A)成分の上記カルシウムフェネートと(B)成分の上記カルシウムサリシレートの総塩基価の割合は、通常5~9:5~1の範囲が好ましく、さらに6~9:4~1の範囲が好ましく、特に7.5~8.5:2.5~1.5の範囲が好ましい。

【0015】本発明においては、上記(A)成分及び

(B)成分を鉱油系潤滑油もしくは合成系潤滑油あるいは両者の混合物からなる基油に配合する。基油は、通常の潤滑油粘度を有するものであり、粘度指数が85~140のものが好適である。鉱油系潤滑油の場合は、例えば鉱油系潤滑油留分を溶剤精製、水素化精製など適宜組み合わせ精製したものを用いればよい。合成系潤滑油としては、例えば炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンの重合体である $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、ジオクチルセバケートを始めとするセバケート、アゼレート、アジペートなどの炭素数4~12のジアルキルジエステル類、1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールと炭素数3~12の一塩基酸から得られるエステルを始めとするポリオールエステル類、炭素数9~40のアルキル基を有するアルキルベンゼン類などが挙げられる。上記鉱油系潤滑油及び合成系潤滑油はそれぞれ1種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0016】本発明のエンジン油組成物においては、ア

ルケニルこはく酸イミド又はその誘導体を含有させることが好ましい。アルケニルこはく酸イミド又はその誘導体は、特に限定されるものではなく、通常潤滑油の無灰型分散剤として使用できる種々のものが使用できる。アルケニルこはく酸イミド又はその誘導体の具体例としては、例えばポリブテン等の分子量約300~3000のポリオレフィンを無水マレイン酸と反応させてモノアルケニル無水こはく酸とした後、さらにエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンのようなポリアミンを用いてイミド化したものでモノイミド、ジイミド、トリイミドなどの種々のアルケニルこはく酸イミド類、あるいは、得られたイミドに芳香族ポリカルボン酸を作用させて残りのアミノ基を一部アミド化したもの（例えば分子量900のポリブテンを無水マレイン酸と反応させた後に、テトラエチレンペンタミンでイミド化したもの、あるいはトリメリット酸を作用させたものなどが挙げられる）、また、特公昭42-8013号公報、特公昭42-8014号公報、特開昭51-52381号公報、特開昭51-130408号公報に記載されているようなアルケニルこはく酸イミドのホウ素化合物誘導体、有機ホスホネート誘導体等あるいはアルケニルこはく酸イミドをアルデヒド、ケトン、カルボン酸、スルホン酸、アルキレンオキシド、硫黄等と反応させたアルケニルこはく酸イミドの誘導体などが挙げられる。これらのアルケニルこはく酸イミド又はその誘導体のうち好ましいものは、アルケニル基のポリブテン分子量が分子量900のポリブテンを無水マレイン酸と反応させた後に、テトラエチレンペンタミンでイミド化したアルケニルこはく酸モノイミドである。

【0017】なお、これらのアルケニルこはく酸イミド又はその誘導体は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明のエンジン油組成物におけるアルケニルこはく酸イミド又はその誘導体の配合割合は、0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%である。アルケニルこはく酸イミド又はその誘導体の配合割合が少な過ぎると分散性が悪く、逆に多過ぎると摩耗性、清浄性が悪くなる。

【0018】本発明のエンジン油組成物には、非イオン系界面活性剤を添加することができる。非イオン系界面活性剤の具体例としては、例えば炭素数8~22のアルキル基を有するアルキルアミンを有し、1~10モルのアルキレンオキシドを付加したポリオキシアルキレンアルキルアミン；炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1~20モルのエチレンオキシドを付加したポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；炭素数1~30のアルキル基を有し、1~20モルのエチレンオキシドを付加したポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1~20モルのプロ

ピレンオキサイドを付加したポリオキシプロピレンアルキル又はアルケニルエーテル；炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1～20モルのブチレンオキサイドを付加したポリオキシブチレンアルキル又はアルケニルエーテル；炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を有し、総和で1～30モルのエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドあるいはエチレンオキサイドとブチレンオキサイドを付加した非イオン界面活性剤；高級脂肪酸アルカノールアミド又はそのアルキレンオキサイド付加物；炭素数10～20の脂肪酸とシヨ糖からなるシヨ糖脂肪酸エステル；炭素数10～20の脂肪酸とグリセリンから成る脂肪酸グリセリンモノエステルなどが挙げられる。これらの非イオン系界面活性剤のうち、ポリオキシアルキレン非イオン系界面活性剤などが好ましく、特にポリオキシエチレン非イオン系界面活性剤が好ましい。ポリオキシアルキレン非イオン系界面活性剤は、アルキル基の炭素数が1～30のポリオキシアルキレン非イオン系界面活性剤が特に好ましい。

【0019】ポリオキシエチレン非イオン系界面活性剤の具体例としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレングリコールモノオレエートなどが挙げられ、好ましくはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルである。

【0020】本発明のエンジン油組成物においては、上記した添加物のほかに、必要に応じて各種の公知の添加剤、例えばジアルキルジチオリン酸亜鉛などのチオリン酸亜鉛、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどのフェノール系化合物、N-ジメチルアニリンなどの芳香族アミン化合物などの各種酸化防止剤、ジアルキルジチオリン酸モリブデンなどの各種摩耗防止剤、ポリメタクリレート系、エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体の水素化物あるいはポリイソブチレンなどの各種粘度指数向上剤、硫化油脂、ジフェニルスルフィド、メチルトリクロステアレート、塩素化ナフタレン、ヨウ素化ベンジル、フルオロアルキルポリシロキサン、ナフテン酸鉛などの各種極圧剤、ステアリン酸を始めとするカルボン酸、ジカルボン酸、金属石けん、カルボン酸アミン塩、重質スルホン酸の金属塩、多価アルコールのカルボン酸部分エステル、りん酸エステルなどの各種さ

テルなどの各種摩擦調整剤、シリコン油などの各種消泡剤などを1種単独又は2種以上組み合わせて適宜配合することができる。また、これら以外にも各種の添加物を適宜配合することができる。

【0021】本発明のエンジン油組成物の調整方法は、基油、上記必須成分及び必要に応じて各種添加剤を適宜混合すればよく、その混合順序は特に限定されるものではなく、基油に必須成分を順次混合してもよく、必須成分を予め混合した後基油に混合してもよい。さらに、各種添加剤についても、予め基油に添加してもよく、必須成分に添加してもよい。本発明のエンジン油は、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、2サイクルエンジン、4サイクルエンジンなどの陸上で使用されるエンジン、船舶で使用される船用エンジンなど種々のエンジンに使用されるが、船用エンジンに好適に使用できる。特に、本発明のエンジン油は、寒冷地などでの低温雰囲気下でのこれらのエンジンに好適に使用することができる特徴を有する。

#### 【0022】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例によっては何ら限定されるものではない。実施例では、基油に、必須成分及び種々の添加剤を配合してエンジン油組成物を調整し、低温流動性、耐摩耗性及び清浄性を評価した。各実施例、各比較例のエンジン油組成物の調製に用いた基油、必須成分及び添加剤の種類並びに各評価試験は次の通りである。

#### 【0023】(1) 基油

SAE50（アメリカ自動車技術者協会による自動車用潤滑剤の粘度番号が50で、粘度指数が96で、100℃の粘度が16.3～21.9mm<sup>2</sup>/sの鉱油）を使用した。

#### (2) カルシウムフェネート（TBN=250mg KOH/g）

オートクレープにフェノール類としてノニルフェノールを3モル、二価アルコールとしてエチレングリコールを1モル、及び酸化カルシウムを0.3モル、硫黄を0.18モル添加し、窒素加圧下130℃で6kg/cm<sup>2</sup>の加圧、密閉の条件下約3時間攪拌し反応させた後、該反応系内を徐々に減圧しながら生成した水と一部の未反応エチレングリコールを留去し、フェノール類の金属付加と硫化とを同時に行わせた。さらに、蒸留残留物を別のオートクレープに移し、減圧状態にし、この状態から加熱温度120℃で30分間二酸化炭素を吸収させた。この際の最終圧力は4.7kg/cm<sup>2</sup>であった。しかる後、二酸化炭素にて6kg/cm<sup>2</sup>まで加圧し、その圧力を保持したまま155℃で2時間、脱気を行わない状態で保持し、二酸化炭素処理を行い、得られた過塩基性硫化カルシウムフェネートを使用した。なお、TBNは、総塩基価のことである。塩基価は、JIS-K-2

501-6により測定した値である。

(3) カルシウムサリシレート (TBN=320mg KOH/g)

炭素数10~18の $\alpha$ -オレフィンでフェノールをアルキル化し、次いでコルベ-シュミット反応でカルボキシル基を導入した後、複分解などによりカルシウム塩としたものを使用した。

(4) カルシウムサリシレート (TBN=170mg KOH/g)

市販品を用いた。

(5) アルケニルこはく酸イミド

分子量900のポリブテンを無水マレイン酸と反応させた後に、テトラエチレンペンタミンでイミド化したものを使用した。

(6) 消泡剤

シリコーン系消泡剤 (市販添加剤) を使用した。

【0024】評価試験

(1) 流動点試験法

各試料油の流動点は、JIS-K-2269に基づき評\*

\* 価した。

(2) パネルコーキング試験

パネルコーキング試験は、Fed 791aに準拠し行った。

(3) ファレックス試験

ファレックス試験は、ASTM D2670-67に準拠し行った。

【0025】実施例1~4

前記の基油にカルシウムフェネート、カルシウムサリシレート、アルケニルこはく酸イミド、及び消泡剤を表1上段に示す割合 (重量%) で配合し、エンジン油組成物を調製した。得られたエンジン油組成物の流動点、パネルコーキング及びファレックス試験の結果は表1下段に示す通りである。なお、表中バランスとは、エンジン油に配合されている各成分の合計量が100重量%になるように、基油の量を選定する意味である。

【0026】

【表1】

| 実施例  | 1            | 2            | 3            | 4            |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 基油   | バランス         | バランス         | バランス         | バランス         |
| カルシウムフェネート<br>(塩基価: 250mgKOH/g)            | 22.4<br>(80) | 19.6<br>(70) | 16.8<br>(60) | 22.4<br>(80) |
| カルシウムサリシレート<br>(塩基価: 320mgKOH/g)           | 4.4<br>(20)  | 3.0<br>(30)  | 8.8<br>(40)  | 4.4<br>(20)  |
| アルケニルこはく酸イミド                               | 2.0          | 2.0          | 2.0          | —            |
| 消泡剤  | 0.001        | 0.001        | 0.001        | —            |
| 流動点 °C                                     | -27.5        | -20          | -20          | -22.5        |
| パネルコーキング (Fed 791a)<br>350°C×3hr. (mg)     | 50           | 53           | 56           | 60           |
| ファレックス試験 (ASTM D2670-67) 350ポンド×30min (mg) | 3.2          | 3.4          | 3.8          | 4.0          |

【0027】なお、実施例1~4におけるカルシウムフェネート及びカルシウムサリシレートの総塩基価の比率は、○内に示した。

比較例1~6

前記の基油にカルシウムフェネート、カルシウムサリシレート及びアルケニルこはく酸イミドを表2上段に示す※

※ 割合 (重量%) で配合し、エンジン油組成物を調製し

た。得られたエンジン油組成物の流動点は表2下段に示す通りである。

【0028】

【表2】

| 比較例                              | 1        | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 基油                               | バラン<br>ス | バラン<br>ス | バラン<br>ス | バラン<br>ス | バラン<br>ス | バラン<br>ス |
| カルシウムフェネート<br>(塩基価: 250mgKOH/g)  | —        | 22.4     | —        | —        | —        | 22.4     |
| カルシウムサリシレート<br>(塩基価: 320mgKOH/g) | —        | —        | 4.4      | —        | 4.4      | —        |
| カルシウムサリシレート<br>(塩基価: 170mgKOH/g) | —        | —        | —        | —        | —        | 8.1      |
| アルケニルこはく酸イミド                     | —        | —        | —        | 2.0      | 2.0      | —        |
| 消泡剤                              | —        | —        | —        | —        | —        | —        |
| 流動点 °C                           | -10      | -12.5    | -10      | -10      | -12.5    | -10      |

## 【0029】比較例7

市販品のエンジン油（市販品A）を用い、流動点、パネルコーキング（Fed 791B）及びファレックス試験（ASTM D2670-67）の測定を行い、その結果を表3に示した。

## 【0030】

## 【表3】

| 比較例  | 7     |
|--|-------|
| 流動点 °C                                     | -12.5 |
| パネルコーキング (Fed 791a)<br>350°C×3hr. (mg)     | 110   |
| ファレックス試験 (ASTM D2670-67) 350ボンド×30min (mg) | 10.3  |

## \*【0031】

【発明の効果】本発明のエンジン油組成物は、特定の金属型清浄剤を組み合わせることにより、低温流動性を向上させたものであり、高い清浄性及び耐摩耗性をも有する。本発明のエンジン油組成物は、実用上極めて有用である。

\*

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C I O N 20:00

30:02

30:04

30:06

40:25

(72)発明者 鈴木 建

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ  
スモ総合研究所研究開発センター内